

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-092769

(43)Date of publication of application : 09.04.1996

(51)Int.Cl.

C23F 4/00
C23F 1/12
H01L 21/3065

(21)Application number : 06-233929

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 29.09.1994

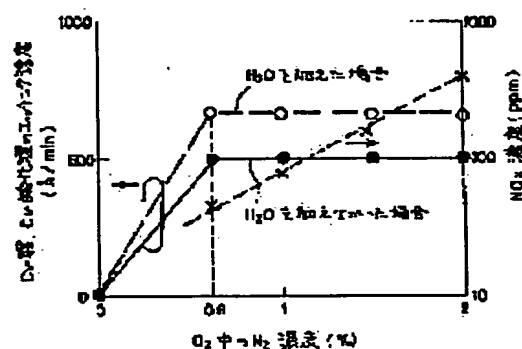
(72)Inventor : NAKADA RENPEI
KAJI SHIGEHICO
AOKI RIICHIRO

(54) DRY ETCHING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To dry-etch a film consisting essentially of group VIA elements in periodic table at a high rate and selectivity by using a gas contg. a compd. of nitrogen and oxygen and a compd. of oxygen and hydrogen.

CONSTITUTION: A film consisting essentially of group VIA elements in periodic table, especially Cr, Mo and W, is formed on a substrate. The film is dry-etched by using a gas contg. a compd. of nitrogen and oxygen such as NO₂ formed by converting a gaseous mixture of O₂ and N₂ to plasma and a compd. of oxygen and hydrogen such as H₂O. By this method, since the film consisting essentially of Cr, Mo and W is etched with high selectivity to the silicon oxide film, a highly reliable wiring is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3260044

[Date of registration]

14.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

- decision of rejection]
[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a substrate top -- the [periodic table] -- the process which forms the film which uses 6A group's element as a principal component, and the gas containing the compound of nitrogen and oxygen, and the compound of oxygen and hydrogen -- using -- the [said / periodic table] -- the dry etching approach characterized by carrying out dry etching of the film which uses 6A group's element as a principal component.

[Claim 2] the compound of said nitrogen and oxygen -- NO₂ it is -- the dry etching approach according to claim 1 characterized by things.

[Claim 3] It is the compound of said nitrogen and oxygen O₂ N₂ The dry etching approach according to claim 1 characterized by plasma-izing mixed gas and forming it.

[Claim 4] The compound of said oxygen and hydrogen is the dry etching approach according to claim 1 characterized by being water (H₂ O).

[Claim 5] a substrate top -- the [periodic table] -- the process which forms the film which uses 6A group's element as a principal component, and the gas which does not contain a halogen, including nitrogen and oxygen -- using -- the [said / periodic table] -- the dry etching approach characterized by carrying out dry etching of the film which uses 6A group's element as a principal component.

[Claim 6] The dry etching approach according to claim 5 characterized by including hydrogen further to the gas which does not contain a halogen, including said nitrogen and oxygen.

[Claim 7] a substrate top -- the [periodic-table] -- the process which forms the film which uses 6A group's element as a principal component, and the gas containing nitrogen and oxygen -- the [said / periodic-table] -- the film which uses 6A group's element as a principal component -- supplying -- the [said / periodic-table] -- the compound which consists of 6A group's element, nitrogen, and oxygen -- forming -- the [said / periodic-table] -- the dry-etching approach characterized by to carry out dry etching of the film which uses 6A group's element as a principal component.

[Claim 8] hydrogen is further included to the gas containing said nitrogen and oxygen -- making -- the [said / periodic table] -- the dry etching approach according to claim 7 characterized by forming as a hydrate the compound which consists of 6A group's element, nitrogen, and oxygen.

[Claim 9] the [said / periodic table] -- the dry etching approach claims 1 and 5 characterized by the film which uses 6A group's element as a principal component being the chromium film or chromic-acid-ized film, or given in seven.

[Claim 10] the [said / periodic-table] -- the dry etching approach claims 1 and 5 characterized by the film which uses 6A group's element as a principal component being the tungsten film or molybdenum film, or given in seven.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

*** NOTICES ***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the dry etching approach of chromium, molybdenum, and the tungsten system film with respect to the dry etching approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Before, the chromium system film is deposited on a transparent glass substrate or a quartz substrate, and the photo mask which carried out patterning of this is used. Having the property which was [use / since adhesion is good, when the chromium system film had the high protection-from-light nature of light, and was hard, and it is used for mask material to a substrate / film / it being durable and washing it repeatedly] excellent is known. However, the pattern formation by dry etching is difficult, and the pattern formation by wet etching has mainly been used.

[0003] Next, this approach and trouble are explained. The resist film of a desired pattern is formed on the chromium system film using the usual lithography technique, etching reagents, such as the second cerium-nitrate ammonium solution, are used for a mask for the resist, and pattern formation of the chromium system film is performed. However, there were a problem which the deficit of a pattern generates from air bubbles adhering to a substrate in the case of the pattern formation by wet etching, and a problem with it very difficult [for a conversion difference to arise between a resist pattern and the pattern of the done chromium system film, and to form the detailed pattern below submicron one, in order that etching may progress isotropic]. Moreover, the problem to which the corner of a pattern becomes round existed.

[0004] Then, although the pattern formation (JP,58-168235,A, JP,58-153333,A, JP,3-33848,A) by the dry etching using chlorine-based gas was tried, sufficient etching rate had the problem that it was not obtained. Moreover, since gas, such as chlorine, a nitrogen dioxide, and a carbon monoxide, had corrosive and was toxic, when it used these gas, it also had the problem that handling was troublesome. Furthermore, there was a problem of being unable to carry out selective etching of the chromium film by sufficient selection ratio.

[0005] Moreover, although the dry etching using a chlorine system and fluorine system gas was examined also about dry etching deposited on silicon oxide, such as molybdenum and a tungsten, there was a problem that the etch selectivity to the silicon oxide of molybdenum and a tungsten was small.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As stated above, there were a problem which the pattern defect by adhesion of air bubbles generates in the pattern formation approach by the conventional wet etching, and a problem with it difficult [to form the detailed pattern below submicron one, since a pattern conversion difference arises].

[0007] Moreover, in the pattern formation approach by the conventional dry etching, in order to use the gas which has corrosive [of the problem from which a sufficient etch rate or etch selectivity are not obtained, a chlorine, a nitrogen dioxide, a carbon monoxide, etc., etc.], and is toxic, there was a problem that handling was troublesome.

[0008] the [which this invention was made in view of the above-mentioned actual condition, and solved troubles, such as the above-mentioned etch rate and etch selectivity, / periodic-table] -- it aims at offering the dry etching approach of the film which uses 6A group element as a principal component.

[0009]

[Means for Solving the Problem] in order to solve the problem mentioned above -- this invention -- a substrate top -- the [periodic table] -- the process which forms the film which uses 6A group's element as a principal component, and the gas containing the compound of nitrogen and oxygen, and the compound of oxygen and hydrogen -- using -- the [said / periodic table] -- the dry etching approach characterized by carrying out dry etching of the film which uses 6A group's element as a principal component is offered.

[0010] moreover, this invention -- a substrate top -- the [periodic table] -- the process which forms the film which uses 6A group's element as a principal component, and the gas which does not contain a halogen, including nitrogen, oxygen, and hydrogen -- using -- the [said / periodic table] -- the dry etching approach characterized by carrying out dry etching of the film which uses 6A group's element as a principal component is offered.

[0011] moreover, this invention -- a substrate top -- the [periodic-table] -- the process which forms the film which uses 6A group's element as a principal component, and the gas containing nitrogen and oxygen -- the [said / periodic-table] -- the film which uses 6A group's element as a principal component -- supplying -- the said / periodic-table] -- the compound which consists of 6A group's element, nitrogen, and oxygen -- forming -- the said / periodic-table] -- the dry-etching approach characterized by to carry out the dry etching of the film which uses 6A group's element as a principal component offers.

[0012] Here, the desirable mode of above-mentioned this invention is as follows.

(1) the compound of said nitrogen and oxygen -- NO₂ it is .

(2) It is the compound of said nitrogen and oxygen O₂ N₂ Plasma-ize mixed gas and form it.

[0013] (3) The compound of said oxygen and hydrogen should be water (H₂ O).

(4) Include hydrogen further to the gas which does not contain a halogen, including said nitrogen and oxygen.

[0014] (5) hydrogen is further included to the gas containing said nitrogen and oxygen -- making -- the [said / periodic table] -- form as a hydrate the compound which consists of 6A group's element, nitrogen, and oxygen.

(6) the [said / periodic table] -- the film which uses 6A group's element as a principal component should be the chromium film or chromic-acid-ized film.

[0015] (7) the [said / periodic-table] -- the film which uses 6A group's element as a principal component should be the tungsten film or molybdenum film.

(8) The gas which does not contain a halogen, including said nitrogen and oxygen should be gas containing the compound of nitrogen and oxygen, and the compound of oxygen and hydrogen.

(9) The gas in which hydrogen was further included to the gas containing said nitrogen and oxygen should be gas containing the compound of nitrogen and oxygen, and the compound of oxygen and hydrogen.

[0016]

[Function] the [former and periodic-table] -- since the film which uses 6A group's element as a principal component, especially the chromium system film could not make a compound with high vapor pressure easily, they had the problem that where of the etch rate in dry etching was low, but when this invention persons repeated examination wholeheartedly, even if the nitrogen oxides of the film which uses the above-mentioned group's element as a principal component, especially the chromium system film had high vapor pressure and it did not use chlorine-based gas, it found out that a sufficiently high etching rate was obtained.

[0017] Then, according to the dry etching approach of this invention, dry etching of this film can be carried out by forming the compound which supplies the gas containing nitrogen and oxygen to the film used as a principal component, especially the chromium system film, and consists the above-mentioned group's element of the above-mentioned group's element, nitrogen, and oxygen in it. Thereby, an etch rate is high and pattern formation, such as chromium system film without a defect, becomes possible.

[0018] moreover, the dry etching approach by this invention -- the [other than the chromium system film / periodic-table] -- when 6A group's element is used for etching of the film used as a principal component, for example, molybdenum, the tungsten system film, etc., it is possible to take the very large etch selectivity between the substrate film, for example, silicon oxide, and molybdenum and the tungsten film.

[0019] including hydrogen further to the gas which contains the above-mentioned nitrogen and oxygen further again -- the [above-mentioned / periodic table] -- if the compound which consists of 6A group's element, nitrogen, and oxygen is formed as a hydrate -- more -- an etch rate -- high -- carrying out --

the [above-mentioned / periodic table] — it becomes possible to carry out pattern formation of the film which uses 6A group's element as a principal component.

[0020]

[Example] Hereafter, the example of the dry etching approach by this invention is explained, referring to a drawing.

(Example 1) First, as shown in drawing 1 (a), it is 500A (angstrom.) about the chromium film 12 by the sputter on the quartz substrate 11. The same is said of the following. Targets, such as chromium, and O₂ 500A is formed for the chromic-acid-ized film 13 by the reactant sputter using gas. About 1 micrometer of the usual resists 14 is formed in besides, and the resist pattern 14 which exposes and develops this alternatively and is shown in drawing 1 (b) is formed. Here, the oxide film 12 of chromium carries out the role of the antireflection film for controlling the reflected light from the chromium film 11, and performing patterning of a high precision, when exposing a resist.

[0021] Next, the above-mentioned substrate 11 is set in the etching system shown in drawing 2 , and etching of the chromium film 12 and the chromic-acid-ized film 13 is performed. As shown in drawing 2 , the sample base 21 is installed in the interior of the reaction container (etching chamber) 20 of this etching system, and a sample 22 (here quartz substrate 11.) is set on this sample base 21.

[0022] Moreover, 23 is an ozonizer (gas excitation section), by impressing the high voltage to the electrode in this ozonizer 23 (not shown), oxygen gas, nitrogen gas, etc. are excited and ozone and nitrogen oxides produce it. 24a and 24b are gas installation tubing, and oxygen gas and nitrogen gas flow the inside of these gas installation tubing 24a and 24b, respectively, and they are mixed in an ozonizer 23.

[0023] The gas installation tubing 25 is formed between an ozonizer 23 and the reaction container 20, and the ozone and nitrogen oxides which were produced in the ozonizer 23 pass along the gas installation tubing 25, and are supplied to the interior of the reaction container 20 from the shower head 26. 27 is an exhaust pipe which exhausts the gas inside the reaction container 20.

[0024] Drawing 3 is the property Fig. showing the etch rate of the chromium film at the time of changing the mixing ratio of the oxygen which is material gas, and nitrogen, and the chromic-acid-ized film using the above-mentioned etching system. The pressure in the reaction container 20 is 101.3x10³ Pa, and adjusted the power impressed to the electrode of an ozonizer 23 so that ozone gas concentration may become 8vol (s)%. The quantum of the nitrogen-oxides concentration at this time was carried out by the ion chromatograph. When the amount of nitrogen mixing was 0, etching did not take place, but the etch rate of the chromium film and the chromic-acid-ized film has been etched by the etching rate of 500 A/min, respectively, when the amount of nitrogen mixing was 0.6% or more. Moreover, when 500 ppm of water were supplied by carrying out bubbling of the nitrogen gas in water, and supplying in the direct reaction container 20 at this time, without exciting bubbling gas and the amount of nitrogen mixing was 0.6% or more, the etch rate of the chromium film and the chromic-acid-ized film became 700 A/min.

[0025] Although the mechanism of such etching is not clear, it is thought that chromium and a chromic-acid ghost are etched as a hydrate (for example, nine hydrates) of a chromium nitrate and a chromium nitrate etc.

[0026] By the etching approach described above, the chromium film 12 and the chromic-acid-ized film 13 are etched isotropic, and are processed into a configuration as shown in drawing 1 (c). Then, although there was a pattern conversion difference when the resist pattern 14 was removed, the pattern of the chromium system film with the high dependability which does not have a pattern deficit as shown in drawing 1 (d) was able to be formed.

[0027] In addition, if water is supplied with ozone and nitrogen oxides in the reaction container 20 as described above, the etch rate of the chromium film 12 and the chromic-acid-ized film 13 will improve, and more nearly high-speed patterning will become possible.

[0028] Moreover, in the above-mentioned example, when these gas was excited with this plasma generator using the plasma generator by microwave etc. instead of an ozonizer 23, using oxygen gas and nitrogen gas as material gas and it supplied in the reaction container 20, chromium and a chromic-acid ghost were able to be etched similarly.

[0029] (Example 2) First, as shown in drawing 4 (a), sequential formation of the chromium film 12, the chromic-acid-ized film 13, and the resist 14 is carried out on the quartz substrate 11, and patterning of the resist 14 is carried out using a lithography technique. So far, they are the process shown in drawing 1 (a) of the above-mentioned example 1, and (b), and the same process.

[0030] Next, the above-mentioned substrate 11 is set in the parallel monotonous mold etching system shown in drawing 5 , and the chromium film 12 and the chromic-acid-ized film 13 are etched by using a resist pattern 14 as a mask.

[0031] As shown in drawing 5 , the sample base 31 which served as cathode is installed in the interior of the reaction container (etching chamber) 30 of this etching system, and a sample 34 (here quartz substrate 11.) is set on this sample base 31.

[0032] Moreover, 32 is a 13.56MHz RF generator, and it connects with the sample base 31 which served as cathode electrically, and it has the composition that high-frequency power can be impressed to the sample base 31. On the other hand, the reaction container 30 is grounded and is in the condition that the shower head 37 which served as the anode plate mentioned later was grounded similarly. 33 is the spacer formed in order to insulate between the sample bases 31 and the reaction containers 30 which served as cathode.

[0033] 35a and 35b are nitrogen-dioxide (NO₂) gas 2, respectively. And it is gas installation tubing which lets nitrogen (N₂) gas pass, and these gas installation tubing 35a and 35b joins, and is connected to the reaction container 30 through the gas installation tubing 36. The gas supplied from the gas installation tubing 36 is supplied to the interior of the reaction container 30 through the shower head 37. 38 is an exhaust pipe which exhausts the gas inside the reaction container 20.

[0034] It sets to the etching system constituted as mentioned above, and is NO₂. Gas 2 And N₂ Gas is supplied to the interior of the reaction container 30, and these gas is plasma-ized by discharge by the high-frequency power from RF generator 32. Thus, the chromium film and the chromic-acid-ized film are etched by the plasma-ized gas.

[0035] At this example, it is NO₂ as etching conditions. 100sccm(s) and N₂ quantity of gas flow was set as 100sccm(s), 1Pa and high frequency impression power were set [the quantity of gas flow] as 500W for the pressure, and the chromium film 12 and the chromic-acid-ized film 13 were etched. The etch rates of the chromium film 12 and the chromic-acid-ized film 13 were 1500 Å/min and 1700 Å/min, respectively.

Consequently, the chromium film 12 and the chromic-acid-ized film 13 were etched into the configuration as shown in drawing 4 (a). Then, when the resist pattern 14 was removed, the pattern of the detailed chromium system film without a pattern conversion difference was able to be formed (drawing 4 (b)).

[0036] Here, it is NO₂. Gas and N₂ It is N₂ although etching by gas was described. Gas and O₂ The same effectiveness was acquired even if it used gas. Moreover, although the chromium system film was etched into the mask for the resist in the above-mentioned example, the etch selectivity of the chromium system film and resist by the above-mentioned etching approach is small, and when it uses silicon oxide as an etching mask instead of a resist for this reason, it is more desirable. In this case, it is good to deposit silicon oxide by the spatter on the chromium film and the chromic-acid-ized film, to prepare a resist pattern on this silicon oxide, to etch the above-mentioned silicon oxide by fluorine system gas by using this resist pattern as a mask, and to etch the chromium system film by the above-mentioned approach by using this silicon oxide as a mask after this.

[0037] (Example 3) First, as shown in drawing 6 (a), diffusion layer 61a used as the source and a drain is formed in the front face of the Si substrate 61, and silicon oxide 62 is formed by the plasma-CVD method on the Si substrate 61 containing this diffusion layer 61a. Next, the contact hole 63 which passes to diffusion layer 61a which becomes the above-mentioned source and a drain at this silicon oxide 62 is formed, and the titanium silicide film 64 is alternatively formed in the diffusion layer 61a front face of this contact hole 63 pars basilaris ossis occipitalis. The titanium silicide film 64 is formed with a well-known spatter, a well-known CVD method, etc.

[0038] Next, the interior of a contact hole 63 is made to carry out selective growth of the tungsten film 65, as shown in drawing 6 (b). As material gas, it is WF₆. SiH₄ It used, and deposition conditions set deposition temperature as 200 degrees C, and set the pressure as 20Pa. At this time, tungsten grain 65a grew partially also on silicon oxide 62 other than contact hole 63.

[0039] Then, as shown in drawing 6 (c), as a result of etching this sample using the etching system shown in drawing 2 , etching removal of the tungsten grain 65a which grew partially on silicon oxide 62 was able to be carried out. Etching conditions set the pressure as 101.3x10³ Pa, using oxygen gas of the 1% of the amounts of nitrogen mixing as material gas. Moreover, the power impressed to the electrode of an ozonizer 23 so that ozone gas concentration may become 8vol(s)% was adjusted. It carried out for 1 minute on this condition. There was a 100 more than selection ratio of tungsten grain 65a and silicon oxide 62.

[0040] The condition when carrying out plasma etching as an example of a comparison using conventional

fluorine system gas (SF₆ or CF₄) is shown in drawing 7 (a). Although tungsten grain 65a can carry out etching removal since the selection ratio of tungsten grain 65a and silicon oxide 62 is as small as 1, the silicon oxide 62 of the perimeter of tungsten grain 65a will be able to be scooped out, and concave heights 62a will arise on the front face. For this reason, when aluminum film used as the 1st-layer wiring was formed on it and patterning of this aluminum film was carried out to a wiring configuration, the problem which the etching remainder of aluminum produces was in concave heights 62a.

[0041] By forming aluminum film used as the 1st-layer wiring finally on the tungsten film 65 made to save at the process of drawing 6 (c), and carrying out patterning of this aluminum film to a wiring configuration, as shown in drawing 7 (b), the 1st-layer aluminum wiring 66 is formed.

[0042] As mentioned above, if the dry etching approach by this invention is used, since a tungsten grain can be etched by the high selection ratio to silicon oxide, wiring of high dependability can be formed.

[0043] In addition, in this example, although how to form the tungsten film in the interior of the contact hole which is well-informed about the source and a drain diffusion layer alternatively was described, also when forming the tungsten film in the interior of the beer hall which connects the 1st-layer aluminum wiring and the 2nd-layer aluminum wiring alternatively, it cannot be overemphasized that this invention is applicable.

[0044] As mentioned above, although the example of this invention was explained, this invention is not limited to the above-mentioned example. For example, in the above-mentioned example, although etching of chromium, chromic oxide, and a tungsten was described, it is not restricted to this and this invention has the same effectiveness also about etching of tungstic oxide, molybdenum, and molybdenum oxide.

[0045] moreover -- as the compound of nitrogen and oxygen -- NO₂ others -- NO, N₂ O, and N₂O₅ etc. -- using is possible. Furthermore, the approach of forming the compound of nitrogen and oxygen is not restricted to the above-mentioned example, but other PURAZUMASO-SU, for example, ECR, Helicon, etc. can be used for it. The excitation approach by light, an electron beam, etc. can also be used further again.

[0046] furthermore -- as the compound of oxygen and hydrogen -- everything but H₂ O -- H₂ O₂ etc. -- using is possible. Moreover, these compounds are H₂ O₂. It is also possible to make mixed gas react and to form. Furthermore, in the above-mentioned example, although introduced into the direct reaction container, without exciting the above-mentioned gas, it is also possible to excite by the excitation approach shown in each above-mentioned example, and to introduce the excited gas into the above-mentioned reaction container. In addition, it is possible to deform variously and to carry out in the range which does not deviate from the summary of this invention.

[0047]

[Effect of the Invention] according to the dry etching approach by this invention -- the [periodic-table] -- it becomes it is possible to etch the film which uses 6A group's element as a principal component by the high etch rate and high etch selectivity, and possible to form a pattern without a defect easily.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-92769

(43) 公開日 平成8年(1996)4月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 4/00	E	9352-4K		
1/12		9352-4K		
H 0 1 L 21/3065			H 0 1 L 21/ 302	F

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-233929

(22) 出願日 平成6年(1994)9月29日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 中田 鎌平

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 梶 成彦

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝堀川町工場内

(72) 発明者 青木 利一郎

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝堀川町工場内

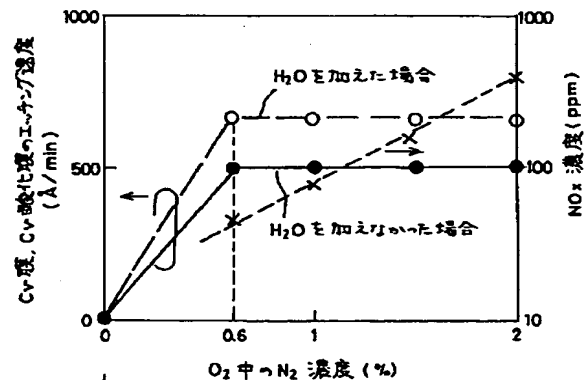
(74) 代理人 弁理士 則近 憲佑

(54) 【発明の名称】 ドライエッチング方法

(57) 【要約】

【構成】 基板上にクロム等の周期律表第6A族の元素を主成分とする膜を形成する工程と、窒素と酸素の化合物及び水 (H_2O) を含むガスを用いて、前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜をドライエッチングすることを特徴とする。

【効果】 周期律表第6A族の元素を主成分とする膜を、高いエッチング速度、高いエッチング選択比でエッチングすることが可能であり、欠陥のないパターンを容易に形成することが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に周期律表第6A族の元素を主成分とする膜を形成する工程と、窒素と酸素の化合物及び酸素と水素の化合物を含むガスを用いて、前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜をドライエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項2】 前記窒素と酸素の化合物はNO₂であることを特徴とする請求項1記載のドライエッチング方法。

【請求項3】 前記窒素と酸素の化合物を、O₂とN₂の混合ガスをプラズマ化して形成することを特徴とする請求項1記載のドライエッチング方法。

【請求項4】 前記酸素と水素の化合物は水(H₂O)であることを特徴とする請求項1記載のドライエッチング方法。

【請求項5】 基板上に周期律表第6A族の元素を主成分とする膜を形成する工程と、窒素、酸素を含み、かつハロゲンを含まないガスを用いて、前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜をドライエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項6】 前記窒素、酸素を含み、かつハロゲンを含まないガスに対してさらに水素を含ませることを特徴とする請求項5記載のドライエッチング方法。

【請求項7】 基板上に周期律表第6A族の元素を主成分とする膜を形成する工程と、窒素、酸素を含むガスを前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜に供給し、前記周期律表第6A族の元素、窒素、及び酸素からなる化合物を形成して、前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜をドライエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項8】 前記窒素、酸素を含むガスに対してさらに水素を含ませ、前記周期律表第6A族の元素、窒素、及び酸素からなる化合物を水和物として形成することを特徴とする請求項7記載のドライエッチング方法。

【請求項9】 前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜は、クロム膜若しくはクロム酸化膜であることを特徴とする請求項1、5、又は7記載のドライエッチング方法。

【請求項10】 前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜は、タングステン膜若しくはモリブデン膜であることを特徴とする請求項1、5、又は7記載のドライエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ドライエッチング方法に係わり、特にクロム、モリブデン、タングステン系膜のドライエッチング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、透明なガラス基板上、或いは、石英基板上にクロム系膜を堆積して、これをパター

ニングしたフォトマスクが用いられている。クロム系膜は、光の遮光性が高く、硬く、基板に対して密着性が良いためにマスク材に使用した場合、耐久性があり、繰り返し洗って使えるなど優れた特性を持つことが知られている。しかし、ドライエッチングによるパターン形成が難しく、主にウェットエッチングによるパターン形成が用いられてきた。

【0003】次にこの方法と問題点について説明する。通常のリソグラフィ技術を用いてクロム系膜上に所望のパターンのレジスト膜を形成し、そのレジストをマスクに第二硝酸セリウムアンモニウム溶液等のエッチング液を用いてクロム系膜のパターン形成を行う。ところがウェットエッチングによるパターン形成の場合、基板に気泡が付着することよりパターンの欠損が発生する問題や、エッチングが等方的に進むためにレジストパターンと出来上がったクロム系膜のパターンの間に変換差が生じ、サブミクロン以下の微細なパターンを形成するのが非常に難しい問題があった。また、パターンの角部が丸くなる問題が存在した。

【0004】そこで、塩素系ガスを用いたドライエッチングによるパターン形成(特開昭58-168235、特開昭58-153333、特開平3-33848)が試みられているが、十分なエッチングレートは得られないという問題があった。また、塩素、二酸化窒素、一酸化炭素等のガスは腐食性があり、毒性があるため、これらのガスを使用する際、取扱いが厄介であるという問題もあった。さらに、クロム膜を十分な選択比で選択エッチングすることができない等の問題があった。

【0005】また、シリコン酸化膜上に堆積したモリブデン、タングステン等のドライエッチングに関しても、塩素系、弗素系ガスをを用いたドライエッチングが検討されているが、モリブデン、タングステンの酸化シリコンに対するエッチング選択比が小さいという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、従来のウェットエッチングによるパターン形成方法においては、気泡の付着によるパターン欠陥が発生する問題や、パターン変換差が生じるためにサブミクロン以下の微細なパターンを形成することが難しい問題があった。

【0007】また、従来のドライエッチングによるパターン形成方法においては、十分なエッチング速度やエッチング選択比が得られない問題や、塩素、二酸化窒素、一酸化炭素等の腐食性があり、毒性があるガスを使用するために取扱いが厄介である問題があった。

【0008】本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、上記エッチング速度やエッチング選択比等の問題点を解決した周期律表第6A族元素を主成分とする膜のドライエッチング方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述した問題を解決するために本発明は、基板上に周期律表第6A族の元素を主成分とする膜を形成する工程と、窒素と酸素の化合物及び酸素と水素の化合物を含むガスを用いて、前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜をドライエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法を提供する。

【0010】また本発明は、基板上に周期律表第6A族の元素を主成分とする膜を形成する工程と、窒素、酸素、水素を含み、かつハロゲンを含まないガスを用いて、前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜をドライエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法を提供する。

【0011】また本発明は、基板上に周期律表第6A族の元素を主成分とする膜を形成する工程と、窒素、酸素を含むガスを前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜に供給し、前記周期律表第6A族の元素、窒素、及び酸素からなる化合物を形成して、前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜をドライエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法を提供する。

【0012】ここで、上記した本発明の好ましい態様は以下の通りである。

(1) 前記窒素と酸素の化合物は NO_2 であること。

(2) 前記窒素と酸素の化合物を、 O_2 と N_2 の混合ガスをプラズマ化して形成すること。

【0013】(3) 前記酸素と水素の化合物は水(H_2O)であること。

(4) 前記窒素、酸素を含み、かつハロゲンを含まないガスに対してさらに水素を含ませること。

【0014】(5) 前記窒素、酸素を含むガスに対してさらに水素を含ませ、前記周期律表第6A族の元素、窒素、及び酸素からなる化合物を水和物として形成すること。

(6) 前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜は、クロム膜若しくはクロム酸化膜であること。

【0015】(7) 前記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜は、タングステン膜若しくはモリブデン膜であること。

(8) 前記窒素、酸素を含み、かつハロゲンを含まないガスは、窒素と酸素の化合物及び酸素と水素の化合物を含むガスであること。

(9) 前記窒素、酸素を含むガスに対してさらに水素を含ませたガスは、窒素と酸素の化合物及び酸素と水素の化合物を含むガスであること。

【0016】

【作用】従来、周期律表第6A族の元素を主成分とする膜、特にクロム系膜は蒸気圧が高い化合物を作りにくいことからドライエッチングにおけるエッチング速度が低い問題があったが、本発明者らが鋭意検討を重ねたところ、上記族の元素を主成分とする膜、特にクロム系膜の

窒素酸化物は蒸気圧が高く、塩素系ガスを使用しなくても十分に高いエッチングレートが得られることを見出した。

【0017】そこで、本発明のドライエッチング方法によれば、窒素、酸素を含むガスを上記族の元素を主成分とする膜、特にクロム系膜に供給し、上記族の元素、窒素、及び酸素からなる化合物を形成することにより、該膜をドライエッチングすることができる。これにより、エッチング速度が高く、欠陥がないクロム系膜等のパターン形成が可能となる。

【0018】また、本発明によるドライエッチング方法を、クロム系膜以外の周期律表第6A族の元素を主成分とする膜、例えばモリブデン、タングステン系膜等のエッチングに用いた場合、下地膜、例えばシリコン酸化膜とモリブデン、タングステン膜との間のエッチング選択比を非常に大きくとることが可能である。

【0019】さらにまた、上記した窒素、酸素を含むガスに対してさらに水素を含ませることにより、上記周期律表第6A族の元素、窒素、及び酸素からなる化合物を水和物として形成すれば、よりエッチング速度を高くして上記周期律表第6A族の元素を主成分とする膜をパターン形成することが可能となる。

【0020】

【実施例】以下、本発明によるドライエッチング方法の実施例を図面を参照しながら説明する。

(実施例1) まず、図1(a)に示すように、石英基板11上にスパッタ法によりクロム膜12を500Å(オングストローム。以下も同じ。)、クロム等のターゲットと O_2 ガスをを用いた反応性スパッタ法によりクロム酸化膜13を500Åを形成する。この上に通常のレジスト14を約1μm形成し、これを選択的に露光、現像して図1(b)に示すレジストパターン14を形成する。ここで、クロムの酸化膜12は、レジストを露光する時、クロム膜11からの反射光を抑制して高い精度のパターニングを行うための反射防止膜の役割をする。

【0021】次に、図2に示したエッチング装置に上記基板11をセットして、クロム膜12とクロム酸化膜13のエッチングを行う。図2に示すように、このエッチング装置の反応容器(エッチング室)20の内部には試料台21が設置され、この試料台21の上に試料22(ここでは石英基板11。)がセットされる。

【0022】また、23はオゾナイザー(ガス励起部)であり、このオゾナイザー23の中の電極(図示せず。)に高電圧が印加されることにより、酸素ガスと窒素ガス等が励起されてオゾンと窒素酸化物が生ずる。24a、24bはガス導入管であり、これらのガス導入管24a、24bの中をそれぞれ酸素ガスと窒素ガスが流れ、オゾナイザー23の中で混合される。

【0023】オゾナイザー23と反応容器20との間にはガス導入管25が設けられ、オゾナイザー23におい

て生じたオゾンと窒素酸化物がガス導入管25を通して、シャワーヘッド26から反応容器20の内部に供給される。27は反応容器20の内部のガスを排気する排気管である。

【0024】図3は、上記エッチング装置を用いて、原料ガスである酸素と窒素の混合比を変化させた場合のクロム膜、クロム酸化膜のエッチング速度を示す特性図である。反応容器20内の圧力は101. 3×10^1 Paで、オゾンガス濃度が8vol%になるようにオゾナイザー23の電極に印加するパワーを調整した。この時の窒素酸化物濃度は、イオンクロマトグラフにより定量した。クロム膜、クロム酸化膜のエッチング速度は、窒素混入量が0の時にはエッチングが起こらないが、窒素混入量が0.6%以上の場合には、500A/minのエッチングレートでそれぞれエッチングできた。また、この時、窒素ガスを水の中でバブリングし、バブリングガスを励起せずに直接反応容器20内に供給することにより、水を500ppm供給すると、窒素混入量が0.6%以上の場合に、クロム膜、クロム酸化膜のエッチング速度が700A/minになった。

【0025】このようなエッチングのメカニズムは明らかでないが、クロム、クロム酸化物は、硝酸クロム、硝酸クロムの水和物（例えば、9水和物）等としてエッチングされていると考えられる。

【0026】以上述べたエッチング方法により、クロム膜12とクロム酸化膜13は等方的にエッチングされ、図1(c)に示すような形状に加工される。その後、レジストパターン14を除去すると、パターン変換差はあるが、図1(d)に示すようにパターン欠損のない信頼性の高いクロム系膜のパターンを形成することができた。

【0027】なお、上記したように、反応容器20内に水をオゾンと窒素酸化物とともに供給すれば、クロム膜12とクロム酸化膜13のエッチング速度が向上し、より高速なパターンニングが可能となる。

【0028】また、上記実施例において、オゾナイザー23の代わりにマイクロ波等によるプラズマ発生装置を用い、酸素ガスと窒素ガスを原料ガスとして用いて、これらのガスを該プラズマ発生装置により励起して反応容器20内に供給した場合にも、同様にクロム、クロム酸化物をエッチングすることができた。

【0029】（実施例2）まず、図4(a)に示すように、石英基板11上にクロム膜12、クロム酸化膜13、レジスト14を順次形成し、レジスト14をリソグラフィ技術を用いてパターンニングする。ここまでは、上記実施例1の図1(a)、(b)に示した工程と同様の工程である。

【0030】次に、図5に示した平行平板型エッチング装置に上記基板11をセットして、レジストパターン14をマスクとしてクロム膜12、クロム酸化膜13をエ

ッチングする。

【0031】図5に示すように、このエッチング装置の反応容器（エッチング室）30の内部には陰極を兼ねた試料台31が設置され、この試料台31の上に試料34（ここでは石英基板11。）がセットされる。

【0032】また、32は13.56MHzの高周波電源であり、陰極を兼ねた試料台31に電氣的に接続されており、試料台31に対して高周波電力を印加できる構成となっている。一方、反応容器30は接地されており、後述する陽極を兼ねたシャワーヘッド37も同様に接地された状態となっている。33は、陰極を兼ねた試料台31と反応容器30との間を絶縁するために設けられたスパーサーである。

【0033】35a及び35bは、それぞれ二酸化窒素(NO_2)ガス、及び窒素(N_2)ガスを通すガス導入管であり、これらのガス導入管35a、35bは合流して、ガス導入管36を介して反応容器30に接続されている。ガス導入管36から供給されるガスはシャワーヘッド37を通じて反応容器30の内部に供給される。38は反応容器20の内部のガスを排気する排気管である。

【0034】以上のように構成されたエッチング装置において、 NO_2 ガス、及び N_2 ガスを反応容器30の内部に供給し、これらのガスを高周波電源32からの高周波電力による放電によってプラズマ化する。このようにプラズマ化されたガスによりクロム膜、クロム酸化膜はエッチングされる。

【0035】本実施例では、エッチング条件として NO 、ガス流量を100sccm、 N_2 ガス流量を100sccm、圧力を1Pa、高周波印加電力を500ワットに設定して、クロム膜12、クロム酸化膜13をエッチングした。クロム膜12とクロム酸化膜13のエッチング速度は、それぞれ1500A/min、1700A/minであった。この結果、図4(a)に示すような形状にクロム膜12とクロム酸化膜13はエッチングされた。その後、レジストパターン14を除去すると、パターン変換差のない微細なクロム系膜のパターンを形成することができた（図4(b)）。

【0036】ここでは、 NO_2 ガスと N_2 ガスによるエッチングについて述べたが、 N_2 ガスと O_2 ガスを用いても同様な効果が得られた。また、上記実施例においてはレジストをマスクにクロム系膜をエッチングしたが、上記エッチング方法によるクロム系膜とレジストとのエッチング選択比は小さく、このためレジストの代わりにシリコン酸化膜をエッチングマスクとして用いるとより好ましい。この場合、クロム膜、クロム酸化膜上にスパッタ法によりシリコン酸化膜を堆積し、このシリコン酸化膜上にレジストパターンを設け、このレジストパターンをマスクとして弗素系ガスにより上記シリコン酸化膜をエッチングし、この後、該シリコン酸化膜をマスクと

して上記方法によりクロム系膜をエッチングすると良い。

【0037】(実施例3)まず、図6(a)に示すように、Si基板61の表面にソース、ドレインとなる拡散層61aを形成し、この拡散層61aを含むSi基板61上にプラズマCVD法によりシリコン酸化膜62を形成する。次に、このシリコン酸化膜62に上記ソース、ドレインとなる拡散層61aに通ずるコンタクトホール63を形成し、このコンタクトホール63底部の拡散層61a表面にチタンシリサイド膜64を選択的に形成する。チタンシリサイド膜64は、公知のスパッタ法やCVD法等により形成する。

【0038】次に、図6(b)に示すように、コンタクトホール63の内部にタングステン膜65を選択成長させる。原料ガスとしてはWF₆とSiH₄を用い、堆積条件は、堆積温度を200℃、圧力を20Paに設定した。この時、コンタクトホール63以外のシリコン酸化膜62上にも部分的にタングステン粒65aが成長した。

【0039】引き続き、図6(c)に示すように、この試料を図2に示すエッチング装置を用いてエッチングした結果、シリコン酸化膜62上に部分的に成長したタングステン粒65aをエッチング除去することができた。原料ガスとしては窒素混入量1%の酸素ガスを用い、エッチング条件は、圧力を101.3×10³Paに設定した。また、オゾンガス濃度が8vol%になるようにオゾナイザー23の電極に印加するパワーを調整した。この条件で1分間行った。タングステン粒65aとシリコン酸化膜62との選択比は、100以上あった。

【0040】比較例として、従来の弗素系ガス(SF₆、又はCF₄)を用いてプラズマエッチングした時の状態を図7(a)に示す。タングステン粒65aとシリコン酸化膜62との選択比が1と小さいために、タングステン粒65aはエッチング除去できるが、タングステン粒65a周囲のシリコン酸化膜62がえぐれ、その表面に凹凸部62aが生じてしまう。このため、その上に、第1層目の配線となるA1膜を形成し、このA1膜を配線形状にパターニングする場合、凹凸部62aにA1のエッチング残りが生じる問題があった。

【0041】最後に、図6(c)の工程で残置せしめたタングステン膜65上に第1層目の配線となるA1膜を形成し、このA1膜を配線形状にパターニングすることにより、図7(b)に示すように、第1層目のA1配線66を形成する。

【0042】以上のように、本発明によるドライエッチング方法を用いれば、タングステン粒をシリコン酸化膜に対して高選択比でエッチングできるために、高い信頼性の配線を形成することができる。

【0043】なお、本実施例においては、ソース、ドレイン拡散層に通ずるコンタクトホール内部に選択的にタ

ングステン膜を形成する方法について述べたが、第1層目のA1配線と第2層目のA1配線を接続するビアホール内部に選択的にタングステン膜を形成する場合にも、本発明は適用できることは言うまでもない。

【0044】以上、本発明の実施例を説明したが、本発明は上記実施例に限定されることはない。例えば、上記実施例においては、クロム、酸化クロム、及びタングステンのエッチングについて述べたが、これに限られることなく、酸化タングステン、モリブデン、酸化モリブデンのエッチングに関しても、本発明は同様の効果がある。

【0045】また、窒素と酸素の化合物として、NO₂、他にNO、N₂O、N₂O₂等を用いることが可能である。さらに、窒素と酸素の化合物を形成する方法は、上記実施例に限られず、他のプラズマソース、例えばECR、ヘリコン等を用いることができる。さらにまた、光や電子ビーム等による励起方法も用いることができる。

【0046】さらに、酸素と水素の化合物として、H₂Oの他にH₂O₂等を用いることが可能である。また、これらの化合物はH₂とO₂の混合ガスを反応させて形成することも可能である。さらに、上記実施例においては、上記ガスを励起せずに直接反応容器に導入したが、上記各実施例に示した励起方法により励起して、励起したガスを上記反応容器に導入することも可能である。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することが可能である。

【0047】

【発明の効果】本発明によるドライエッチング方法によれば、周期律表第6A族の元素を主成分とする膜を、高いエッチング速度、高いエッチング選択比でエッチングすることが可能であり、欠陥のないパターンを容易に形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明によるドライエッチング方法の一実施例を示す工程断面図。

【図2】 図1に係わる実施例方法に用いたエッチング装置の概略断面図。

【図3】 酸素と窒素の混合比を変化させた場合のクロム膜、クロム酸化膜のエッチング速度を示す特性図。

【図4】 本発明によるドライエッチング方法の他の実施例を示す工程断面図。

【図5】 図4に係わる実施例方法に用いたエッチング装置の概略断面図。

【図6】 本発明によるドライエッチング方法のさらに他の実施例を示す工程断面図。

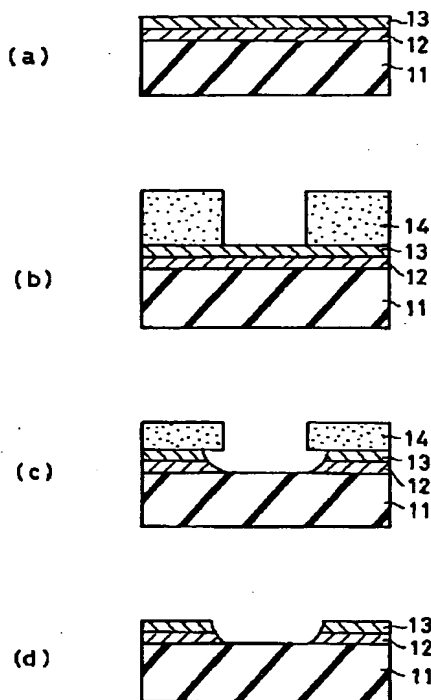
【図7】 図6に係わる実施例方法に対する比較例及び図6に続く工程断面図。

【符号の説明】

11：石英基板

- 12: クロム膜
- 13: クロム酸化膜
- 14: レジスト
- 20: 反応容器 (エッチング室)
- 21: 試料台
- 22: 試料
- 23: オゾナイザー
- 24a、24b、25: ガス導入管
- 26: シャワーヘッド
- 27: 排気管
- 30: 反応容器 (エッチング室)
- 31: 試料台 (陰極)
- 32: 高周波電源
- 33: スペーサー

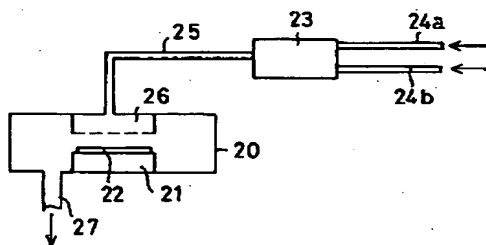
【図1】



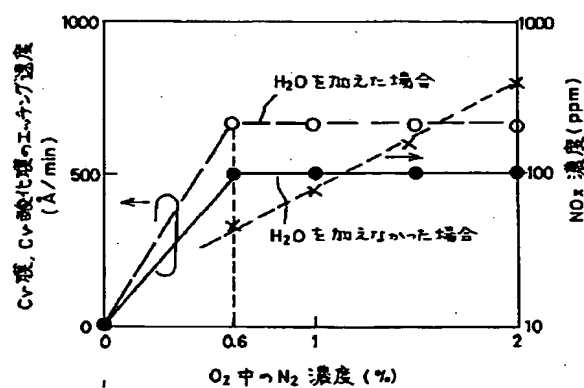
- * 34: 試料
- 35a、35b、36: ガス導入管
- 37: シャワーヘッド (陽極)
- 38: 排気管
- 61: Si基板
- 61a: ソース、ドレインとなる拡散層
- 62: シリコン酸化膜
- 62a: 凹凸部
- 63: コンタクトホール
- 64: チタンシリサイド膜
- 65: タングステン膜
- 65a: タングステン粒
- 66: Al配線

*

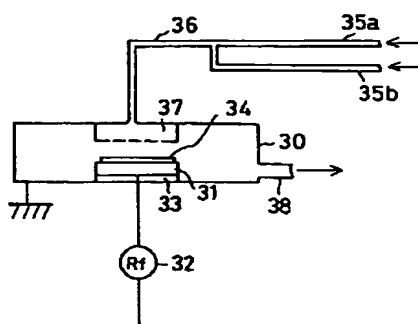
【図2】



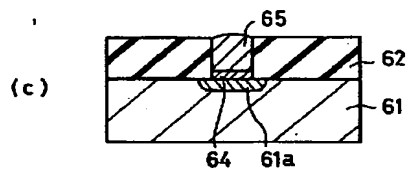
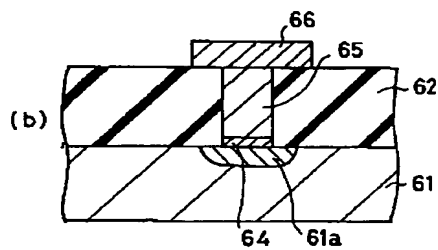
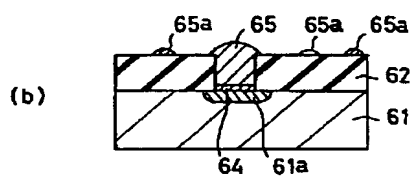
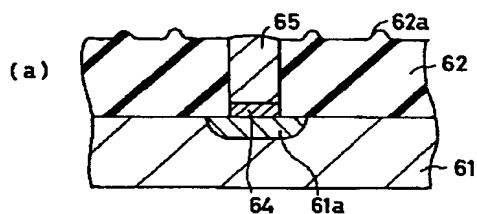
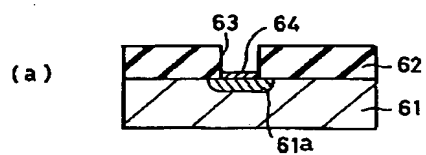
【図3】



【図5】



【圖 7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.